

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-110928

(43)Date of publication of application : 28.04.1997

(51)Int.Cl.

C08F 8/20

C08F 14/24

G02B 1/04

G02B 6/00

G02B 6/12

G02B 6/18

(21)Application number : 07-265562

(71)Applicant : KOIKE YASUHIRO

(22)Date of filing : 13.10.1995

(72)Inventor : KOIKE YASUHIRO
MUROFUSHI HIDENOBU
SUGIYAMA TOKUhide**(54) OPTICAL RESIN MATERIAL OF REFRACTIVE INDEX DISTRIBUTION TYPE****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a terminal-stabilized chlorotrifluoroethylene oligomer having high clarity and heat resistance and useful as an optical material of a refractive index distribution type by fluorinating a chlorotrifluoroethylene oligomer.

SOLUTION: This terminal-stabilized chlorotrifluoroethylene oligomer is obtd. by fluorinating a chlorotrifluoroethylene oligomer. The terminal-stabilized oligomer pref. has a number average mol.wt. of 300-5,000. In an optical resin material which comprises an amorphous fluoropolymer practically contg. no C-H bond and at least one substance having a refractive index different from that of the fluoropolymer by at least 0.001 and in which the substance is distributed in the fluoropolymer with a concn. gradient in a specific direction, the terminal-stabilized oligomer is pref. as the substance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3489764

[Date of registration] 07.11.2003

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-110928

(43)公開日 平成9年(1997)4月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/20	M G T		C 0 8 F 8/20	M G T
14/24	M K N		14/24	M K N
G 0 2 B 1/04			G 0 2 B 1/04	
6/00	3 9 1		6/00	3 9 1
6/12			6/18	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-265562

(22)出願日 平成7年(1995)10月13日

(71)出願人 591061046

小池 康博

神奈川県横浜市青葉区市が尾町534の23

(72)発明者 小池 康博

神奈川県横浜市青葉区市が尾町534-23

(72)発明者 室伏 英伸

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 杉山 徳英

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 小松 秀岳 (外3名)

(54)【発明の名称】 屈折率分布型光学樹脂材料

(57)【要約】

【課題】 耐熱性、耐湿性、耐薬品性、不燃性を有し、広範囲の伝送領域帯で低い光伝送損失をもつ光学樹脂材料およびその材料等として有用な末端安定化クロロトリフルオロエチレン系オリゴマーを提供する。

【解決手段】 実質的にC-H結合を有しない非結晶性の含フッ素重合体(a)中に、(a)との比較において屈折率の差が0.001以上である末端安定化クロロトリフルオロエチレン系オリゴマーが特定の方向に沿って濃度勾配を有して分布している屈折率分布型光学樹脂材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロロトリフルオロエチレン系オリゴマーをフッ素化してなる末端安定化クロロトリフルオロエチレン系オリゴマー。

【請求項2】 末端安定化クロロトリフルオロエチレン系オリゴマーの数平均分子量が300～5000である請求項1のオリゴマー。

【請求項3】 実質的にC-H結合を有しない非結晶性の含フッ素重合体(a)と、含フッ素重合体(a)との比較において屈折率の差が0.001以上である少なくとも1種類の物質(b)とからなり、含フッ素重合体(a)中に物質(b)が特定の方向に沿って濃度勾配を有して分布している屈折率分布型光学樹脂材料において、物質(b)が請求項1または2の末端安定化クロロトリフルオロエチレン系オリゴマーであることを特徴とする屈折率分布型光学樹脂材料。

【請求項4】 屈折率分布型光学樹脂材料が、屈折率分布型光ファイバーであり、末端安定化クロロトリフルオロエチレン系オリゴマーが光ファイバーの周辺より中心に高密度に存在している請求項3の材料。

【請求項5】 クロロトリフルオロエチレン系オリゴマーが実質的にC-H結合を有しないものである請求項3の材料。

【請求項6】 含フッ素重合体(a)が主鎖に環構造を有する含フッ素重合体である請求項3の光学樹脂材料。

【請求項7】 主鎖に環構造を有する含フッ素重合体(a)が主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する含フッ素重合体である請求項6の光学樹脂材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、従来の光学樹脂では実現が困難であった、高い透明性と耐熱性を併有する屈折率分布型光学樹脂材料(以下、光学樹脂材料と略することがある)、及びそれに使用しうる有用な末端安定化クロロトリフルオロエチレン系オリゴマーに関するものである。

【0002】本発明の光学樹脂材料は、それ自身が光ファイバー等の光伝送体であってもよく、また光ファイバーのプリフォーム等の光伝送体の母材であってもよい。

【0003】本発明の光学樹脂材料である光伝送体は、非結晶樹脂であるため光の散乱がなくしかも紫外光から近赤外光まで広範囲の波長帯で透明性が非常に高いため、多種多様な波長の光システムに有効利用が可能である。特に光通信分野において幹線石英ファイバーに利用されている波長である1300nm、1550nmで低損失である光伝送体を与えるものである。

【0004】また本発明の光学樹脂材料である光伝送体は、自動車のエンジンルーム等での過酷な使用条件に耐える、耐熱性、耐薬品性、耐湿性、不燃性を備えるものである。

【0005】本発明の光学樹脂材料である光伝送体は、屈折率分布型の光ファイバー、ロッドレンズ、光導波路、光分岐器、光合波器、光分波器、光減衰器、光スイッチ、光アイソレーター、光送信モジュール、光受信モジュール、カップラー、偏向子、光集積回路等の多岐にわたる屈折率分布型光伝送体として有用である。ここで、屈折率分布とは光伝送体の特定の方向に沿って屈折率が連続的に変化する領域を意味し、例えば屈折率分布型光ファイバーの屈折率分布は、ファイバーの中心から半径方向に向かって屈折率が放物線に近い曲線で低下している。

【0006】本発明の光学樹脂材料が光伝送体の母材の場合は、これを熱延伸等で紡糸して、屈折率分布型光ファイバー等の光伝送体を製造できる。

【0007】

【従来の技術】従来より知られている屈折率分布型プラスチック光伝送体用の樹脂としては、メチルメタクリレート系樹脂を代表とした光学樹脂や、WO94/04949に記載されたテトラフルオロエチレン樹脂やビニリデンフルオライド樹脂が提案されている。

【0008】段階屈折型プラスチック光ファイバーとしてはコアをメチルメタクリレート樹脂、スチレン樹脂、カーボネート樹脂、ノルボルネン樹脂等の光学樹脂を使用し、クラッドをフッ素ポリマーとする提案が多くなされている。また特開平2-244007号公報にはコアとクラッドにフッ素樹脂を用いた提案もされている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、メチルメタクリレート樹脂、カーボネート樹脂、ノルボルネン樹脂等の光伝送体では達し得なかった、自動車、オフィスオートメーション(OA)機器、家電機器用途等で要求される耐熱性、耐湿性、耐薬品性、不燃性を有する光学樹脂材料を提供する。

【0010】また本発明は、メタクリレート樹脂、カーボネート樹脂、ノルボルネン樹脂等の光伝送体では達し得なかった紫外光(波長200nmから400nm)と近赤外光(波長700nmから2500nm)を利用可能とし、さらに広範囲の伝送領域帯で低い光伝送損失をもつ光学樹脂材料を新規に提供する。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記問題点の認識に基づいて鋭意検討を重ねた結果、耐熱性、耐湿性、耐薬品性、不燃性を付与しかつ近赤外光で光吸収が起こるC-H結合(すなわち、炭素-水素結合)をなくするためにはC-H結合を実質的に含まない含フッ素重合体(a)が最適であるとの知見を得た。この含フッ素重合体(a)はC-H結合の代わりにC-F結合(すなわち、炭素-フッ素結合)を有する。

【0012】すなわち、物質に光を照射すると、ある原

子間の結合の伸縮振動や、変角振動と共鳴振動する波長の光が、優先的に吸収されることになる。これまでプラスチック光ファイバーに用いられた高分子物質は主にC-H結合を有する化合物であった。このC-H結合を基本とする高分子物質では、水素原子が軽量で振動しやすいために、基本吸収は、赤外域に短波長側(3400nm)に現れる。従って、光源の波長である近赤外～赤外域(600～1550nm)では、このC-H伸縮振動の比較的低倍音吸収がとびとびに現れ、これが吸収損失の大きな原因になっている。

【0013】そこで水素原子をフッ素原子に置換すると、それらの倍音吸収ピークの波長は長波長側に移動し、近赤外域での吸収量が減少する。理論値から見れば、C-H結合を有するPMMA(ポリメチルメタアクリレート)の場合には波長650nmにおいてC-H結合の吸収損失は、105dB/kmと見積もられており、波長1300nmにおいては10000dB/km以上になる。

【0014】一方、水素原子をフッ素原子に置き換えた物質では波長650nmでは実質的に吸収による損失はなく、波長1300nmにおいてもC-F結合の伸縮振動の6倍音と7倍音の間で、1dB/kmのオーダーであり吸収損失はないと考えてよい。そのために我々はC-F結合を有する化合物を用いることを提案する。

【0015】また、耐熱性、耐湿性、耐薬品性、不燃性を阻害する要因となるカルボキシル基やカルボニル基等の官能基を除外することが望ましい。また、カルボキシル基があると近赤外光の光吸収があり、カルボニル基があると紫外光の光吸収があるため、これらの基を除外することが望ましい。さらに光の散乱による伝送損失を低減するためには非結晶性の重合体にする事が重要である。

【0016】更に、段階屈折率型光ファイバーの場合、マルチモードの光はコアとクラッドの界面で反射されながら伝搬する。そのためモード分散が起こり伝送帯域が低下する。しかし屈折率分布型光ファイバーではモード分散が起こりにくく伝送帯域は増加する。

【0017】そこで光学樹脂材料として実質的にC-H結合を有しない非結晶性の含フッ素重合体、特に主鎖に環構造を有する含フッ素重合体と、該重合体に比較して屈折率の異なる物質の濃度が特定の方向に勾配を有す光学樹脂材料及びそれに使用し得る有用な末端安定化クロロトリフルオロエチレン系オリゴマーを新規に見だし、下記本発明(1)～(2)に至った。

【0018】(1)クロロトリフルオロエチレン系オリゴマーをフッ素化してなる末端安定化クロロトリフルオロエチレン系オリゴマー。

【0019】(2)実質的にC-H結合を有しない非結晶性の含フッ素重合体(a)と、含フッ素重合体(a)との比較において屈折率の差が0.001以上である少

なくとも1種類の物質(b)とからなり、含フッ素重合体(a)中に物質(b)が特定の方向に沿って濃度勾配を有して分布している屈折率分布型光学樹脂材料において、物質(b)が上記のクロロトリフルオロエチレン系オリゴマーをフッ素化してなる末端安定化クロロトリフルオロエチレン系オリゴマーであることを特徴とする屈折率分布型光学樹脂材料。

【0020】含フッ素重合体として、従来よりテトラフルオロエチレン樹脂、パーフルオロ(エチレン-プロピレン)樹脂、パーフルオロアルコキシ樹脂、ビニリデンフルオリド樹脂、エチレン-テトラフルオロエチレン樹脂、クロロトリフルオロエチレン樹脂等が広く知られている。しかしながら、これらの含フッ素樹脂は結晶性を有するため、光の散乱が起こり、透明性が良好でなく、プラスチック光伝送体の材料としては好ましくない。

【0021】これに対して、非結晶性の含フッ素重合体は、結晶による光の散乱がないため、透明性に優れる。本発明における含フッ素重合体(a)としては、C-H結合を有しない非結晶性の含フッ素重合体であれば何ら限定されないが、主鎖に環構造を有する含フッ素重合体が好ましい。主鎖に環構造を有する含フッ素重合体としては、含フッ素脂肪族環構造、含フッ素イミド環構造、含フッ素トリアジン環構造または含フッ素芳香族環構造を有する含フッ素重合体が好ましい。含フッ素脂肪族環構造を有する含フッ素重合体では含フッ素脂肪族エーテル環構造を有するものがさらに好ましい。

【0022】含フッ素脂肪族環構造を有する含フッ素重合体は、含フッ素イミド環構造、含フッ素トリアジン環構造または含フッ素芳香族環構造を有する含フッ素重合体に比べ、後述の熱延伸または溶融紡糸によるファイバー化に際してもポリマー分子が配向しにくく、その結果光の散乱を起こすこともないなどの理由から、より好ましい重合体である。

【0023】含フッ素重合体(a)の溶融状態における粘度は、溶融温度200℃～300℃において $10^3 \sim 10^5$ ポイズが好ましい。溶融粘度が高過ぎると溶融紡糸が困難なばかりでなく、屈折率分布の形成に必要な、物質(b)の拡散が起こりにくくなり屈折率分布の形成が困難になる。また、溶融粘度が低過ぎると実用上問題が生じる。すなわち、電子機器や自動車等での光伝送体として用いられる場合に高温にさらされ軟化し、光の伝送性能が低下する。

【0024】含フッ素重合体(a)の数平均分子量は、10,000～5000,000が好ましく、より好ましくは50,000～1000,000である。分子量が小さ過ぎると耐熱性を阻害することがあり、大き過ぎると屈折率分布を有する光伝送体の形成が困難になるため好ましくない。

【0025】含フッ素脂肪族環構造を有する重合体とし

10

20

30

40

50

ては、含フッ素環構造を有するモノマーを重合して得られるものや、少なくとも2つの重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを環化重合して得られる主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する重合体が好適である。

【0026】含フッ素脂肪族環構造を有するモノマーを重合して得られる主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する重合体は、特公昭63-18964号公報等により知られている。即ち、パーフルオロ(2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール)等の含フッ素脂肪族環構造を有するモノマーを単独重合することにより、またこのモノマーをテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)などのラジカル重合性モノマーと共重合することにより主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する重合体を得られる。

【0027】また、少なくとも2つの重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを環化重合して得られる主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する重合体は、特開昭63-238111号公報や特開昭63-238115号公報等により知られている。即ち、パーフルオロ(アリルビニルエーテル)やパーフルオロ(ブテニルビニルエーテル)等のモノマーを環化重合することにより、またはこ*

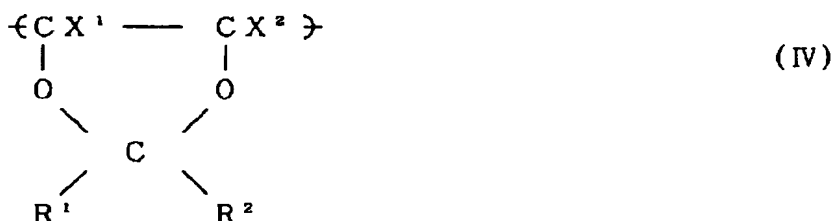
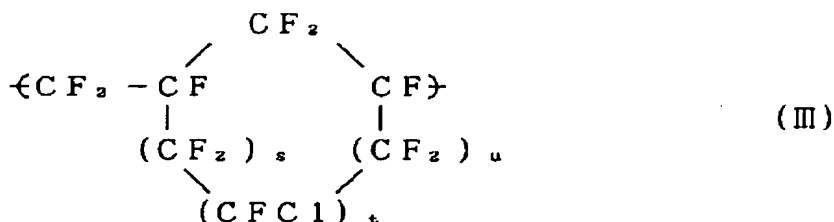
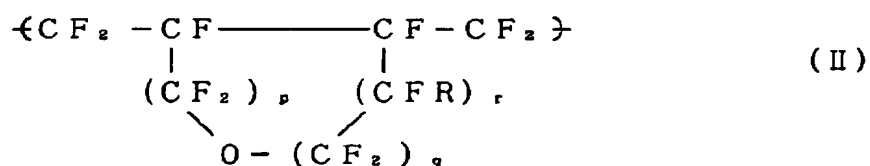
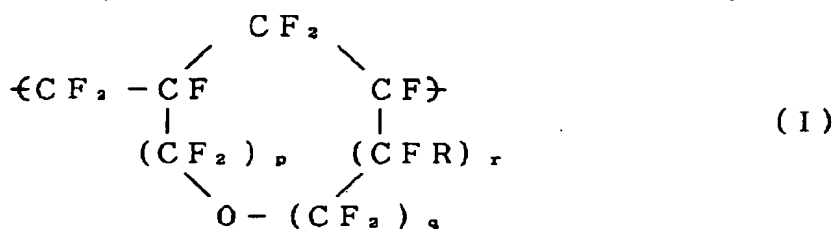
*のようなモノマーをテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)などのラジカル重合性モノマーと共重合することにより主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する重合体を得られる。

【0028】また、パーフルオロ(2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール)等の含フッ素脂肪族環構造を有するモノマーとパーフルオロ(アリルビニルエーテル)やパーフルオロ(ブテニルビニルエーテル)等の少なくとも2つの重合性二重結合を有する含フッ素モノマーとを共重合することによっても主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する重合体を得られる。

【0029】上記の含フッ素脂肪族環構造を有する重合体としては、具体的には以下の(I)～(IV)式から選ばれる繰り返し単位を有するものが例示される。なお、これらの含フッ素脂肪族環構造を有する重合体中のフッ素原子は、屈折率を高めるために一部塩素原子で置換されていてもよい。

【0030】

【化1】



【0031】 [上記 (I) ~ (IV) 式において、pは0~5、qは0~4、rは0~1、p+q+rは1~6、s、t、uはそれぞれ0~5、s+t+uは1~6、RはFまたはCF₃、R¹はFまたはCF₃、R²はFまたはCF₃、X¹はFまたはCl、X²はFまたはClである。] 含フッ素脂肪族環構造を有する重合体は、主鎖に環構造を有する重合体が好適であるが、環構造を有する重合単位を20モル%以上、好ましくは40モル%以上含有するものが透明性、機械的特性等の面から好ましい。

【0032】 物質 (b) は、含フッ素重合体 (a) との比較において屈折率の差が0.001以上である末端安定化クロロトリフルオロエチレン系オリゴマーであり、含フッ素重合体 (a) よりも高屈折率であっても低屈折率であってもよい。光ファイバー等においては通常は含フッ素重合体 (a) よりも高屈折率の物質を用いる。

【0033】 この物質 (b) としては、含フッ素重合体 (a) と同様な理由から実質的にC-H結合を有しない物質であることが好ましい。又、含フッ素重合体 (a) との屈折率の差は0.005以上であることが好まし

い。

【0034】 相溶性が良好であることにより、含フッ素重合体 (a)、特に主鎖に環構造を有する含フッ素重合体、と物質 (b) とは200~300℃で加熱熔融により容易に混合させることができる。又、含フッ素溶媒に溶解させて混合した後、溶媒を除去することにより両者を均一に混合させることができる。

【0035】 本発明における、クロロトリフルオロエチレン系オリゴマーとは、クロロトリフルオロエチレンのみからなる単独重合オリゴマーおよびクロロトリフルオロエチレンとこれ以外の共重合性モノマー1種類以上との共重合オリゴマーを意味する。

【0036】 上記共重合性モノマーとしては、テトラフルオロエチレン、ジクロロジフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのパーハロオレフィン類、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル)、パーフルオロ (アリルビニルエーテル)、パーフルオロ (ブテンルビニルエーテル)、パーフルオロ (2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール) などのパーフルオロエーテル類などがあり、実質的にC-H結合を有しないものが好ま

しい。

【0037】共重合オリゴマー中のクロロトリフルオロエチレンの共重合割合は特に限定されず、例えば1～99モル%の広い範囲から選択できる。後述の方法で末端安定化した共重合オリゴマーを前述の物質(b)として使用する場合には、クロロトリフルオロエチレンの共重合割合は50モル%以上であることが好ましい。

【0038】後述の方法で末端安定化したクロロトリフルオロエチレン系オリゴマーの分子量は、非結晶性となる分子量範囲から選ばれ、数平均分子量300～10,000が好ましい。物質(b)として使用する場合、拡散のしやすさを考慮すると、数平均分子量300～5000がさらに好ましい。

【0039】これらオリゴマーの用途には、前述のごとき光学樹脂材料用の他、オイルや潤滑剤がある。

【0040】通常のクロロトリフルオロエチレン系オリゴマーは一部不安定末端基を有する。即ち、製造上の、特に開始剤等に由来する、カルボン酸、C-H結合を有する末端基などを含有する。

【0041】一般に、クロロトリフルオロエチレン系オリゴマーはこれら不安定末端基を数百ppm以上含み、光ファイバー等の用途でこれらを用いた場合には、これら不安定末端基の近赤外における伸縮、変角振動等による吸収が損失増大に働き、かつファイバーの使用波長を限定してしまう。

【0042】さらに、ファイバー等の成形時に、成形温度の高温にさらされるために、不安定末端基の熱分解が発生し、材料を着色させてしまう、あるいは分解後の構造由来による、新たな吸収損失を生じる。また、分解ガスにより、成形体中に発泡が生じ、これが伝送損失の増大に大きく関与する。

【0043】上記クロロトリフルオロエチレン系オリゴマー等をフッ素でフッ素化することにより、末端安定化を行ったものは、近赤外に吸収を持たず、かつ高温時でも分解を起こさせないことができる。

【0044】即ち、不安定末端基をフッ素化によりCF₃等の安定末端基に変えたクロロトリフルオロエチレン系オリゴマーを使用することが光ファイバー等の光学材料として好適である。

【0045】フッ素化の条件は特に限定されない。フッ素ガスの濃度が高いと反応が暴走しやすく、かつ、クロロトリフルオロエチレン系オリゴマー中の塩素原子を、フッ素原子に置換してしまう可能性が高い。また操作上の危険も伴う。

【0046】一方、フッ素ガスの濃度が低すぎた場合には、反応を完結させるのに時間がかかる。そのため、フッ素ガスを窒素ガスで5～50%に希釈したものを使用することが反応を穏やかに完結させるのに好適である。

【0047】また、フッ素化の温度条件は、高すぎても、低すぎても好ましくない。150℃以下の場合には

反応が進みにくく、長時間かけても反応が完結しにくい。一方、300℃を越えると反応が暴走しやすく、かつ主鎖の塩素原子がフッ素原子に置換されやすくなる。そのため、好ましくは160～290℃、さらに好ましくは200～250℃のフッ素化温度を選ぶことで、反応を穏やかに、かつ完結させることが可能である。

【0048】反応圧力は、特に限定されないが、低すぎた場合には反応の容積効率が悪く、高い場合にはフッ素ガスが漏れてた場合の危険性が大きいので、1～10kg/cm²程度の圧力で、反応を穏やかに完結させることが好ましい。

【0049】フッ素化したクロロトリフルオロエチレン系オリゴマーは、不純物の除去及び、分子量分布を揃えるために、さらに蒸留して用いることが好ましい。

【0050】蒸留条件は特に制限されないが、平均分子量1000程度のクロロトリフルオロエチレン系オリゴマーの場合には、1～10mmHg程度の減圧下で、150～200℃程度の留分を集めることができる。

【0051】本発明の光学樹脂材料は屈折率分布型光ファイバーであることが最も好ましい。この光ファイバーにおいて、物質(b)は含フッ素重合体(a)中に中心から周辺方向に沿って濃度勾配を有して分布している。好ましくは、物質(b)が含フッ素重合体(a)よりも高屈折率の物質であり、この物質(b)が光ファイバーの中心から周辺方向に沿って濃度が低下する濃度勾配を有して分布している光ファイバーである。ある場合には物質(b)が含フッ素重合体(a)よりも低屈折率の物質であり、この物質が光ファイバーの周辺から中心方向に沿って濃度が低下する濃度勾配を有して分布している光ファイバーも有用である。前者の光ファイバーなどの光伝送体は通常物質(b)を中心に配置し周辺方向に向かって拡散させることにより製造できる。後者の光ファイバーなどの光伝送体は物質(b)を周辺から中心方向に拡散させることによって製造できる。

【0052】本発明の光学樹脂材料である光伝送体は、波長700～1,600nmで、100mの伝送損失が100db以下とすることができる。特に主鎖に脂肪族環構造を有する含フッ素重合体では同様な波長で、100mの伝送損失が50db以下とすることができる。波長700～1,600nmという比較的長波長において、このような低レベルの伝送損失であることは極めて有利である。すなわち、石英光ファイバーと同じ波長を使えることにより、石英光ファイバーとの接続が容易であり、また波長700～1,600nmよりも短波長を使わざるをえない従来のプラスチック光ファイバーに比べ、安価な光源で済むという利点がある。本発明の光学樹脂材料製造において、樹脂の成形と屈折率分布の形成は同時であっても別々であってもよい。たとえば、紡糸や押し出し成形等により屈折率分布を形成すると同時に屈折率分布を形成して本発明光学樹脂材料を製造でき

る。また、紡糸や押し出し成形で樹脂の成形を行った後、屈折率分布を形成することができる。さらに、屈折率分布を有するプリフォーム（母材）を製造し、このプリフォームを成形（たとえば紡糸）して光ファイバー等の光学樹脂材料を製造できる。なお、前記のように本発明光学樹脂材料は、上記屈折率分布を有するプリフォームをも意味する。

【0053】本発明の光学樹脂材料の製造方法としては、たとえば以下の（１）～（７）の方法がある。しかしこれらに限られるものではない。特に好ましい方法は（１）の方法である。

【0054】（１）含フッ素重合体（ａ）を溶解し、含フッ素重合体（ａ）の溶解液の中心部に物質（ｂ）またはその物質（ｂ）を含む含フッ素重合体（ａ）を注入し、物質（ｂ）を拡散させながら、または拡散させた後に成形する方法。

【0055】この場合、物質（ｂ）を注入するには、中心部に１層のみ物質（ｂ）を注入する場合のみならず、中心部に物質（ｂ）を多層に注入してもよい。成形には光ファイバーのプリフォーム等のごときロッド状母材を成形するために適する押出溶融成形、光ファイバーを成形するために適する溶融紡糸成形等がある。

【0056】（２）溶融紡糸や延伸などによって得られた含フッ素重合体（ａ）からなる芯材に、物質（ｂ）またはその物質（ｂ）を含む含フッ素重合体（ａ）を繰り返しディップコートする方法。

【0057】（３）回転ガラス管などを利用して中空状の含フッ素重合体（ａ）からなる管を形成し、この重合体管の内部に物質（ｂ）またはその物質（ｂ）を含む含フッ素重合体（ａ）を形成するモノマー相を密封し、低速で回転させながら重合させる方法。

【0058】この界面ゲル共重合の場合、重合過程において、含フッ素重合体（ａ）からなる管がモノマー相に膨潤し、ゲル相が形成され、モノマー分子が選択的にゲル相内に拡散しながら重合される。

【0059】（４）含フッ素重合体（ａ）を形成するモノマーと物質（ｂ）を形成するモノマーであって、それらモノマーの反応性が異なる２種のモノマーを用いて、生成する含フッ素重合体（ａ）と物質（ｂ）の組成比が周辺部から中心に向かって連続的に変化するように重合反応を進行させる方法。

【0060】（５）含フッ素重合体（ａ）と物質（ｂ）を均一に混合した混合物または溶媒中で均一に混合した後、溶媒のみを揮発除去させることにより得られる混合物を、熱延伸または溶融押出によりファイバー化し、次いで（またはファイバー化直後に）加熱状態で不活性ガスと接触させて物質（ｂ）を表面から揮発させることにより屈折率分布を形成する方法。または、上記ファイバー化した後、含フッ素重合体（ａ）を溶解せずに物質（ｂ）のみを溶解する溶媒中にファイバーを浸漬し、物

質（ｂ）をファイバー表面から溶出させることにより屈折率分布を形成する方法。

【0061】（６）含フッ素重合体（ａ）からなるロッドまたはファイバーに、含フッ素重合体（ａ）よりも屈折率が小さい物質（ｂ）のみを被覆するか、または含フッ素重合体（ａ）と物質（ｂ）との混合物を被覆し、次いで加熱により物質（ｂ）を拡散させて屈折率分布を形成する方法。

【0062】（７）高屈折率重合体と低屈折率重合体とを加熱溶融または溶媒を含有する溶液状態で混合し、それぞれ混合割合の異なる状態で多層押出させながら（または押出したのちに）両者を互いに拡散させ、最終的に屈折率分布の形成されたファイバーを得る方法。この場合、高屈折率重合体が含フッ素重合体（ａ）で低屈折率重合体が物質（ｂ）でもよく、高屈折率重合体が物質（ｂ）で低屈折率重合体が物質（ｂ）でもよい。

【0063】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものでないことは勿論である。

【0064】合成例 1

パーフルオロ（ブテニルビニルエーテル）〔PBVE〕の 35 g、イオン交換水の 150 g、及び重合開始剤として $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCOO}$ の 90 mg を、内容積 200 ml の耐圧ガラス製オートクレープに入れた。系内を 3 回窒素で置換した後、40℃で 22 時間懸濁重合を行った。その結果、数平均分子量約 1.5×10^5 の重合体（以下、重合体 A という）を 28 g 得た。

【0065】重合体 A の固有粘度 $[\eta]$ は、パーフルオロ（２－ブチルテトラヒドロフラン）〔PBTHF〕中 30℃で 0.50 であった。重合体 A のガラス転移点は 108℃であり、室温ではタフで透明なガラス状の重合体であった。また 10% 熱分解温度は 465℃であり、溶解性パラメーターは $5.3 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ であり、屈折率は 1.34 であった。図 1 に重合体 A の光線透過率を示す。

【0066】実施例 1

重合体 A との溶解性パラメーターの差が $1.4 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ であるクロロトリフルオロエチレン（CTFE）オリゴマーを、ハステロイ C の 1 リットルのオートクレープに 500 g 仕込み、減圧脱気した後、窒素ガスで希釈された 20% フッ素ガスを $2 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力になるように導入した。反応器を 220℃に昇温し、15 hr 攪拌を続けた後反応器を冷却し、窒素ガスをパージして残留のフッ素ガスを系内から除去した。得られた CTFE オリゴマー（数平均分子量 1000、屈折率 1.42）を、4 mmHg の減圧下で蒸留し、170～190℃の留分（以下、CTFE オリゴマー B という）を集めた。

【0067】実施例 2

上記合成で得られた重合体AをPBTHF溶媒中で溶解し、これにCTFEオリゴマーBを15重量%量添加し混合溶液を得た。この溶液を脱溶媒し透明な混合重合体（以下、重合体Cという）を得た。

【0068】重合体Aを熔融し、その中心に熔融液の重合体Cを注入しながら250℃で熔融紡糸することにより屈折率が中心部から周辺部に向かって徐々に低下する無色透明な光ファイバー（以下、光ファイバーDという）が得られた。ファイバー径は500μm、外層の屈折率は1.34、中心部の屈折率は1.36であった。

【0069】光ファイバーDの光伝送特性は、780nmで120dB/km、1550nmで50dB/kmであり、可視光から近赤外光までの光を良好に伝達できる光ファイバーであることを確かめた。またその波長範囲において、特に末端基由来と考えられる吸収ピークは検出されなかった。また、この光ファイバーDの断面をSEMで観察したところ表面は滑らかで、特に不均一構造は観測されなかった。

【0070】比較例

CTFEオリゴマーのフッ素化を行なわない以外は、実施例2と同様にしてファイバー径500μmの屈折率分布型プラスチック光ファイバー（以下、光ファイバーEという）を得た。光ファイバーEは中心部が多少黄着色し、光伝送損失は波長780nmで900dB/km、1550nmで600dB/kmであった。また、950nmと1400nm付近に、カルボン酸のO-H結合由来と見られる吸収ピークが検出され、この波長においては非常に伝送損失が大きく光通信には使用できない*

*とが判った。また、このファイバーの断面のSEM観察で、ファイバーE中に、CTFEオリゴマー末端の分解由来と考えられる数十μmサイズの発泡が観測され、これが伝送損失を増大させていることが判った。

【0071】

【発明の効果】本発明では、屈折率分布型光ファイバー、屈折率分布型光導波路、屈折率分布型ロッドレンズ等の多岐にわたるプラスチック光伝送体において非結晶性のフッ素樹脂を利用することにより、紫外光から近赤外光までの光を極めて低損失に伝送することが可能になった。

【0072】特に屈折率分布型光ファイバーはファイバー径が大きいにもかかわらずフレキシブルで分岐・接続が容易であるため短距離光通信に最適であるが、これまで実用可能な低損失の光ファイバーは提案されなかった。本発明は短距離光通信に実用可能な低損失の光ファイバーを提供するものである。

【0073】又、本発明の光伝送体は、自動車のエンジンルーム、OA機器、プラント、家電等での過酷な使用条件に耐える、耐熱性、耐薬品性、耐湿性、不燃性を備えるプラスチック光伝送体を提供するものである。更に、本発明の屈折率分布型光学樹脂材料は、光ファイバーのみならず平板型やロッド型のレンズとしても利用可能である。その場合、中心部から周辺部への屈折率変化を低くするか高くするかにより、凸レンズ及び凹レンズとして機能させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】重合体Aの光線透過率を示す図。

【図1】

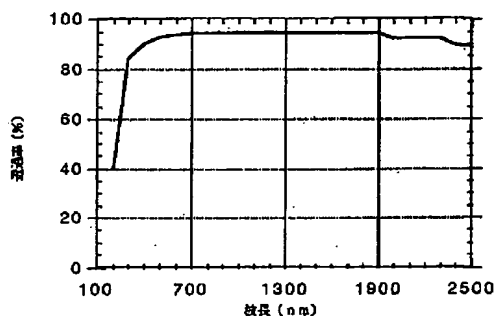


図1：重合体Aの光線透過率

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

G 0 2 B 6/18

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 2 B 6/12

技術表示箇所

N